

**Method and device for fumigating a room with sulphuryl fluorid**

Patent Number: DE4343689  
Publication date: 1994-10-20  
Inventor(s): BINKER GERHARD DR (DE); BINKER JOACHIM (DE)  
Applicant(s): BINKER MATERIALSCHUTZ GMBH (DE)  
Requested Patent: ☐ DE4343689  
Application Number: DE19934343689 19931221  
Priority Number(s): DE19934343689 19931221  
IPC Classification: A61L2/20  
EC Classification: A01M13/00, A01M17/00, A61L2/20  
Equivalents:

---

**Abstract**

---

In a method for fumigating a room, for example, in a church, a museum or a library, a treatment gas containing sulphuryl fluoride as the active component and impurities is employed. In order to remove deleterious impurities from the treatment gas it is humidified before impurities react in a carbonate filter, and is passed through an activated carbon filter.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Pat ntschrift  
⑩ DE 43 43 689 C 1

⑥1 Int. Cl.<sup>5</sup>:  
A 61 L 2/20

②1 Aktenzeichen: P 43 43 689.7-41  
②2 Anmeldetag: 21. 12. 93  
④3 Offenlegungstag: —  
④5 Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 20. 10. 94

DE 43 43 689 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦3 Patentinhaber:  
Binker Materialschutz GmbH, 90571 Schwaig, DE  
  
⑦4 Vertreter:  
Gaiser, H., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 90489 Nürnberg

⑦2 Erfinder:  
Binker, Gerhard, Dr., 91207 Lauf, DE; Binker,  
Joachim, 90518 Altdorf, DE  
  
⑥5 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:  
  
DE 39 29 637 C1  
DE 3 25 515 C1  
DE-OS 22 03 027  
DE-OS 21 05 674  
GB 4 90 008 A  
EP 01 13 321 A2  
  
DERRICK, M.R. et.al.: Jaic 29(1990), S. 77-80;  
Proceedings of the 1st Int. Conf. on Insect Pests in  
the Urban Environment, St. John's College,  
Cambridge, 30 June - 3 July, 1993, Eds. K.B. Wildey  
and W.H. Robinson;  
BINKER, G.: Report on the first fumigation of a  
church in Europa using sulfurylchloride, S. 51-55;

⑤4 Verfahren und Vorrichtung zur Begasung eines Raumes mit Sulfurylfluorid

⑤7 Bei einem Verfahren zur Begasung eines Raumes, bei-  
spielsweise Kirche, Museum oder Bibliothek, wird ein Be-  
handlungsgas, das Sulfurylfluorid als Wirkbestandteil und  
Verunreinigungen enthält, verwendet. Um dem Behand-  
lungsgas schädliche Verunreinigungen zu entziehen, wird es  
befeuchtet, bevor Verunreinigungen in einem Karbonatfilter  
reagieren, und über ein Aktivkohlefilter geleitet.

DE 43 43 689 C 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Begasung eines Raumes, beispielsweise zur Entwesung einer Kirche, eines Museums oder einer Bibliothek, oder zur Vorratsschutzbehandlung, mit einem toxischen Behandlungsgas, das Sulfurylfluorid ( $\text{SO}_2\text{F}_2$ ) als Wirkbestandteil und Verunreinigungen, wie HF,  $\text{Cl}_2$ , HCl,  $\text{SOF}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  oder Chlorkohlenwasserstoffe enthält, wobei das Behandlungsgas vor dem Einleiten in den Raum über ein Filter geleitet wird.

In dem Konferenzbericht "Proceedings of the 1st International Conference on Insect Pests in the Urban Environment", St. John's College, Cambridge, 30. Juni bis 03. Juli 1993, ist in dem Artikel Dr. G. Blinker "Report on the first fumigation of a church in Europe using sulfuryl fluorids", S. 51 bis 55, die Entwesung eines Kirchenraums unter Einsatz von Sulfurylfluorid beschrieben. Sulfurylfluorid hat gegenüber dem bisher vielfach verwendeten Methylbromid den Vorteil, daß es nicht karzinogen ist und die Ozonschicht nicht beeinflußt.

Sulfurylfluorid wird als Behandlungsgas unter dem Markennamen "Vikane" vertrieben. Dieses Behandlungsgas enthält Verunreinigungen (vgl. Zeitschrift JAIC 29 (1990), S. 77 bis 90), die insbesondere aus denkmalgeschützerischen Gründen nicht an Kunstgegenstände gelangen sollen und bei einer Vorratsschutzbehandlung nicht an den Vorräten ablagern sollen.

Diese Verunreinigungen und ihre zu erwartenden Schädigungen sind folgende:

- 1) HF wirkt ätzend, insbesondere auf Glas. An Metallen kann es zu Korrosionen führen. Somit können auch Farbpigmente von Fassungen, Büchern oder Stoffen angegriffen werden.
- 2)  $\text{Cl}_2$  wirkt bleichend auf Farbpigmente und historisches Papier, Pergament und Textilien. Es kann zur Versprödung von Leder führen, das beispielsweise bei der Abdeckung von Orgelpfeifen verwendet wird. Außerdem wirkt es korrodierend auf Metalle.
- 3) HCl wirkt korrodierend auf Metalle und Vergoldungen. Es greift Farbpigmente an und bildet mit Feuchtigkeit Salzsäure, die ihrerseits Stuck oder Verputz schädigen kann.
- 4)  $\text{SOF}_2$  ist stark ätzend, korrosiv wirkend und extrem haut- und schleimhautreizend.
- 5)  $\text{SO}_2$  wirkt korrodierend auf Sandstein, Putz und Metalle und hat bleichende Wirkung.
- 6) Chlor-Kohlenwasserstoffe, beispielsweise  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  (1,2-Dichlorethan = Ethylendichlorid) lösen Fette, Öle, Harze und Kautschuk. Sie können also Ölgemälde schädigen und zersetzen sich oxidativ zu Salzsäure und Phosgen, die ihrerseits korrosiv bzw. ätzend sind.

In der Zeitschrift "JAIC 29" (1990), S. 77 bis 90, ist zwar angegeben, daß die sauren Bestandteile HF und HCl des Behandlungsgases mittels eines Filters entfernt werden können, das Marmorkörper enthält. Die anderen Verunreinigungen verlieren dadurch ihre schädigende Wirksamkeit jedoch nicht.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren der eingangs genannten Art vorzuschlagen, durch das die Verunreinigungen dem Behandlungsgas entzogen werden. Außerdem ist es Aufgabe der Erfindung, eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens anzugeben.

Erfindungsgemäß ist obige Aufgabe bei einem Ver-

fahren der eingangs genannten Art dadurch gelöst, daß das Behandlungsgas im Filter befeuchtet wird, wobei von den Verunreinigungen wenigstens  $\text{SOF}_2$ ,  $\text{SO}_2$  und  $\text{Cl}_2$  mit Wasser reagieren, und daß das Behandlungsgas über ein Aktivkohlefilter geleitet wird, wobei  $\text{RCl}$ 's gebunden werden.

Die anderen Verunreinigungen HF und HCl können ebenfalls im Filter zurückgehalten werden. Denn HF und HCl lassen sich mit Wasser unter Bildung von Flußsäure und Salzsäure hydratisieren. Hierfür muß eine entsprechende Wasserzufuhr sichergestellt sein. Es ist jedoch auch möglich, HF, HCl,  $\text{SO}_2$  und gegebenenfalls entstandenes HOCl in einem ein Karbonat enthaltenden Karbonatfilter zurückzuhalten. Es ist auch möglich, HF und HCl und aus der Hydrolysereaktion von  $\text{Cl}_2$  und  $\text{SO}_2$  mit Wasser entstandenes HOCl und  $\text{H}_2\text{SO}_3$  in einem ein Karbonat enthaltenden Karbonatfilter zurückzuhalten. Dadurch ist gewährleistet, daß dem erstgenannten Filter im Gasstrom entrissene Bestandteile HF, HCl,  $\text{SO}_2$  und HOCl sowie  $\text{H}_2\text{SO}_3$  nicht in den Raum gelangen.

Durch dieses Verfahren ist das Behandlungsgas von den Verunreinigungen — ohne  $\text{SO}_2\text{F}_2$  zu zersetzen — befreit, so daß dem Raum nur  $\text{SO}_2\text{F}_2$  als Wirkstoff mit Anteilen von  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  zugeführt werden.  $\text{CO}_2$  ist für die Kunstgegenstände unbedenklich. Es regt die Atemtätigkeit der abzutötenden Insekten an, wodurch diese  $\text{SO}_2\text{F}_2$  verstärkt aufnehmen. Dies beschleunigt das Abtöten der Insekten.

$\text{H}_2\text{O}$  ist ebenfalls unbedenklich.

In Ausgestaltung der Erfindung wird das Behandlungsgas nach dem Karbonatfilter über das Aktivkohlefilter geleitet. Es kann jedoch auch vorgesehen sein, das die Verunreinigungen enthaltende Behandlungsgas zunächst über das Aktivkohlefilter zu leiten und es dann zu befeuchten.

Um die gewünschte Reaktion möglichst vollständig durchzuführen, wird das Gas mit einer Wassermenge befeuchtet, die mindestens die dem Gehalt an Verunreinigungen ( $\text{SO}_2\text{F}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  und  $\text{SO}_2$ ) entsprechende stöchiometrische Menge ist.

Eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens zeichnet sich dadurch aus, daß einem das Behandlungsgas enthaltenden Behälter als Filter ein mit Wasser befeuchteter Träger oder ein mit Wasser gefüllter oder besprühter Behälter nachgeordnet ist, wobei Behandlungsgas über den Träger oder durch das Wasser strömt oder mit Wasser besprüht wird.

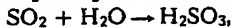
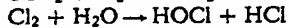
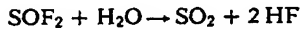
Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen und der folgenden Beschreibung. Die Figur zeigt eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens schematisch.

In einem Druckbehälter 1 wird das Behandlungsgas in flüssigem Zustand angeliefert. Im Montagezustand der Einrichtung ist der Druckbehälter 1 über ein Ventil 2 und eine Leitung 3 an einen Behälter 4 angeschlossen, in dem sich ein watteartiger Träger 5 befindet, der mit Wasser befeuchtet ist. Diese Befeuchtung kann vor Beginn des Verfahrens oder durch eine ständige Wasserberieselung während des Verfahrens erfolgen. Ausgansseitig ist dieses Filter 4, 5 über eine Leitung 6 mit einem Karbonatfilter 7 verbunden, das ein Karbonat in körniger Form, beispielsweise Kalziumkarbonat oder Bariumkarbonat, enthält. Das Karbonatfilter 7 liegt über eine Leitung 8 an einem Aktivkohlefilter 9, welches über eine Leitung 10 mit dem zu begasenden Raum 11 verbunden ist. Der Raum 11 kann ein Kirchen-, Museums-, Bibliothek-, Vorratsraum oder eine Kammer

sein, in die zu begasende Gegenstände eingestellt sind oder die um diese aufgebaut ist.

Im Druckbehälter 1 ist das Behandlungsgas bereitgehalten, das Sulfurylfluorid ( $\text{SO}_2\text{F}_2$ ) als Wirkbestandteil und Verunreinigungen, nämlich  $\text{HF}$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{SOF}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und Chlor-Kohlenwasserstoffe, beispielsweise  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ , enthält.

Beim Öffnen des Ventils 2 strömt das Behandlungsgas in gasförmigen Zustand durch die Leitung 3 über den befeuchteten Träger 5. Dabei reagieren  $\text{SOF}_2$ ,  $\text{SO}_2$  und  $\text{Cl}_2$  mit Wasser nach folgenden Gleichungen:

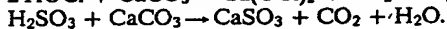
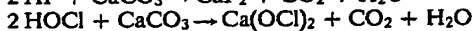
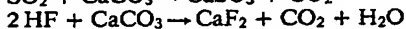
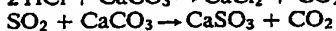


wobei das  $\text{SO}_2$  teils aus der Verunreinigung  $\text{SO}_2$  und teils aus der Reaktion  $\text{SOF}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  stammt.  $\text{SOF}_2$  und  $\text{Cl}_2$  werden also durch Hydrolyse zu Säureanhydriden bzw. Säuren umgesetzt. Die übrigen Bestandteile reagieren mit der Feuchtigkeit des Trägers 5 nicht bzw. bilden lediglich die entsprechenden Säuren (Flußsäure, Salzsäure).

Aus dem Behälter 4 wird dem Karbonatfilter 7 zugeführt:

- $\text{SO}_2\text{F}_2$ ,
- $\text{HF}$ , das teilweise aus den ursprünglichen Verunreinigungen und teilweise auf der Reaktion von  $\text{SOF}_2$  mit Wasser beruht,
- $\text{HCl}$ , das auf den ursprünglichen Verunreinigungen und der Hydrolysereaktion von  $\text{Cl}_2$  mit dem Wasser beruht,
- $\text{HOCl}$ , das aus der Hydrolysereaktion von  $\text{Cl}_2$  mit der Feuchtigkeit des Trägers 5 hervorgeht,
- $\text{H}_2\text{O}$ ,
- $\text{SO}_2$ , das teilweise auf die ursprünglichen Verunreinigungen und teilweise auf die Reaktion von  $\text{SOF}_2$  mit der Feuchtigkeit des Trägers 5 zurückgeht,
- $\text{H}_2\text{SO}_3$ , das auf die Hydrolysereaktion des ursprünglich als Verunreinigung vorhandenen  $\text{SO}_2$  sowie auf das aus der Hydrolysereaktion von  $\text{SOF}_2$  gebildeten  $\text{SO}_2$  mit nachfolgender Hydrolyse mit der Feuchtigkeit des Trägers 5 zurückgeht.
- Chlorkohlenwasserstoffe, insbesondere  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ .

Mit dem Kalziumkarbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) im Karbonatfilter 7 reagieren die Bestandteile  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$  und  $\text{HOCl}$  sowie  $\text{H}_2\text{SO}_3$  dann etwa folgendermaßen:



Im Karbonatfilter 7 bleiben nach diesen Reaktionen die Bestandteile  $\text{CaSO}_3$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$  als Feststoffe zurück, so daß über die Leitung 8 nur noch in den Aktivkohlefilter 9 gelangen:

$\text{SO}_2\text{F}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und die Chlorkohlenwasserstoffe, speziell  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ .

Im Aktivkohlefilter 9 werden dann die  $\text{RCl}$ 's, speziell  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ , an die Aktivkohle gebunden.

Über die Leitung 10 gelangt der Wirkbestandteil  $\text{SO}_2\text{F}_2$  ohne die schädlichen Verunreinigungen nur noch mit  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  in den Raum 11 und tötet dort nach

einer Einwirkungsdauer die Schädlinge ab, ohne daß die Verunreinigungen die Kunstgegenstände beaufschlagen können.

Das Sulfurylfluorid soll mit seinen Verunreinigungen in gasförmigem Zustand zu dem befeuchteten Träger 5 und in die Filter 7, 9 gelangen. Denn flüssiges Sulfurylfluorid würde sonst erst in dem Behälter 4 bzw. den Filtern 7, 9 verdampfen und sich dadurch so stark abkühlen, daß das Wasser bzw. die Feuchtigkeit gefriert und der Träger 5 verstopft. Im übrigen ist der Reinigungsgrad wesentlich höher, wenn das Sulfurylfluorid vollständig gasförmig durchströmt, als dann, wenn es noch teilweise in flüssiger Phase vorläge.

Damit sichergestellt ist, daß das Sulfurylfluorid vollständig verdampft, bevor es in den Behälter 4 eintritt, kann an der Leitung 3 oder zwischen dem Ventil 2 und der Leitung 3 ein extern beheizter Wärmetauscher 12 oder eine andere Wärmequelle (Verdampfer) vorgesehen sein.

Es wäre auch möglich, die Leitungen 3, 6, 8, 10 sowie die einzelnen Apparate 4, 7, 9 zu beheizen. Besonders die Beheizung des Aktivkohlefilters 9 wäre günstig, weil dieser sich dann regenerieren läßt.

Das beschriebene Verfahren ist chemisch und baulich einfach durchführbar, weil es zur Reinigung des Behandlungsgases nur Wasser, Kalziumkarbonat und Aktivkohle benötigt. Baulich lassen sich die Aggregate 4, 7, 9 einfach gestalten, so daß sie leicht am Einsatzort installiert werden können. Es ist auch möglich, die verschiedenen Filterschichten 5, 7, 9 in einem einzigen Apparat anzuordnen. In der Anlage kann eine Überdrucksicherung vorgesehen sein, um Schäden, beispielsweise Verstopfen eines Filters, zu vermeiden.

Bei einer anderen Ausführung der Erfindung kann vorgesehen sein, daß  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{HCl}$  im Wasser des Behälters 4 hydratisiert bzw. als Säuren (schweflige Säure, Flußsäure und Salzsäure) im Wasser zurückgehalten werden. Der Behälter 4 muß dann entsprechend groß ausgelegt sein. Das Karbonatfilter 7 kann in diesem Fall entfallen oder muß nur so groß sein, daß es etwa mitgerissene Teile der Verunreinigungen  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{HCl}$  und das bei der Reaktion im Behälter 4 entstandenen  $\text{HOCl}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_3$  ausfiltert.

Sollte die Gefahr bestehen, daß die Aktivkohle von dem Wasser durchfeuchtet wird, dann wird dem Aktivkohlefilter eine Trockenschicht, beispielsweise wasserfreies Kalziumsulfat, vorgeschaltet.

#### Patentansprüche

- Verfahren zur Begasung eines Raumes, beispielsweise zur Entwesung einer Kirche, eines Museums oder einer Bibliothek, oder zur Vorratsgutbehandlung, z. B. in einer Mühle, mit einem toxischen Behandlungsgas, das Sulfurylfluorid ( $\text{SO}_2\text{F}_2$ ) als Wirkbestandteil und Verunreinigungen, wie  $\text{HF}$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{SOF}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  oder Chlorkohlenwasserstoffe enthält, wobei das Behandlungsgas vor der Einleitung in den Raum über ein Filter geleitet wird, dadurch gekennzeichnet, daß das Behandlungsgas im Filter befeuchtet wird, wobei von den Verunreinigungen wenigstens  $\text{SOF}_2$ ,  $\text{SO}_2$  und  $\text{Cl}_2$  mit Wasser reagieren, und daß das Behandlungsgas über ein Aktivkohlefilter geleitet wird, wobei Chlorkohlenwasserstoffe gebunden werden.

- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß auch  $\text{HF}$ ,  $\text{HCl}$  der Verunreinigungen im Filter mit Wasser hydratisiert werden und/oder

als Säuren zurückgehalten werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß in einem Karbonat enthaltenden Karbonatfilter HF, HCl, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> und HOCl reagieren und zurückgehalten werden.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Behandlungsgas nach dem Karbonatfilter über das Aktivkohlefilter geleitet wird.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Behandlungsgas mit einer Wassermenge befeuchtet wird, die mindestens die dem Gehalt an den Verunreinigungen SOF<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> und Cl<sub>2</sub> entsprechende stöchiometrische Menge ist.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß mittels der Feuchtigkeit SOF<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> und Cl<sub>2</sub> in Bestandteile hydrolysiert werden, die teilweise als Verunreinigungen (HF, SO<sub>2</sub>, HCl) vorliegen und im Karbonatfilter gebunden werden.

7. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, daß einem das Behandlungsgas enthaltenden Behälter (1) und als Filter ein mit Wasser befeuchteter Träger (5) oder ein mit Wasser gefüllter oder besprühter Behälter (4) nachgeordnet ist, wobei das Behandlungsgas über den Träger (5) oder durch das Wasser strömt oder mit Wasser besprüht wird.

8. Vorrichtung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger (5) eine gitterartige oder watteartige Struktur aufweist.

9. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 7 und 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger (5) in einem separaten, mit dem Karbonatfilter (7) über eine Leitung (6) verbundenen Behälter (4) angeordnet ist.

10. Vorrichtung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das körnige Karbonat im Karbonatfilter (7) selbst den Träger (5) bildet.

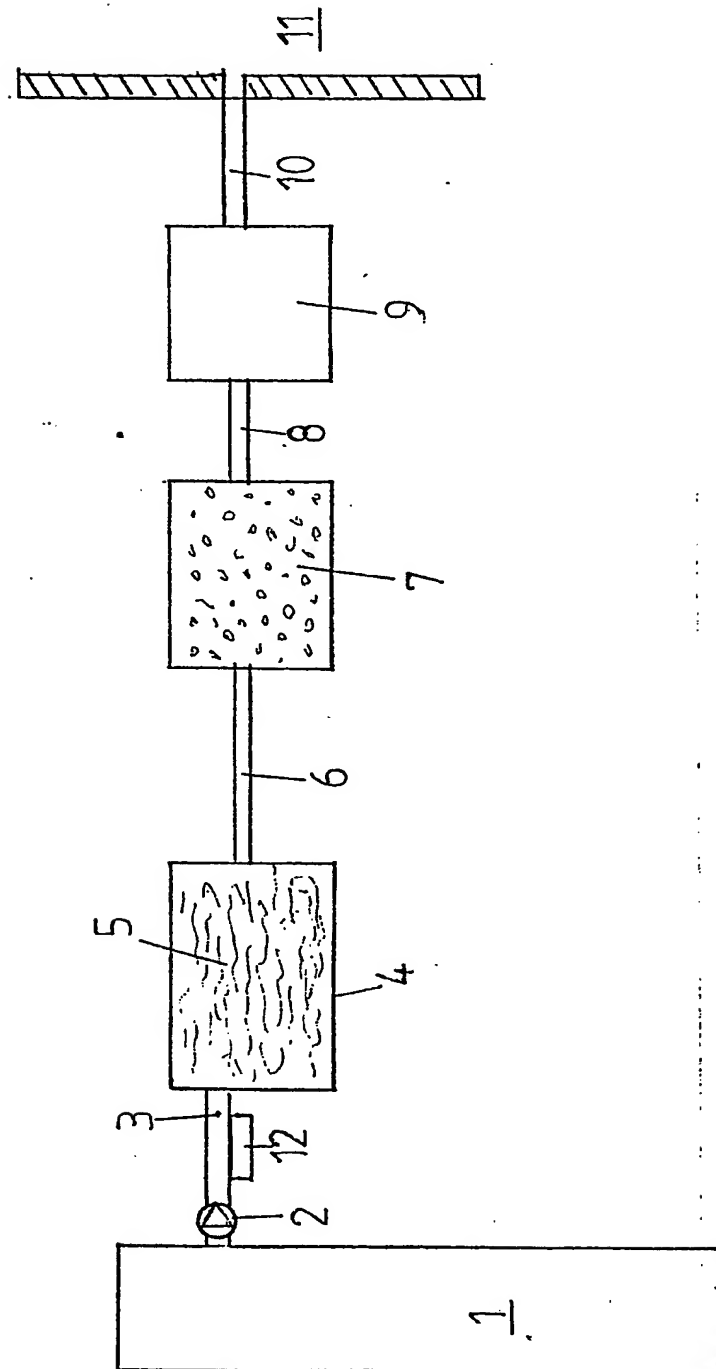
11. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche 7—10, dadurch gekennzeichnet, daß das Aktivkohlefilter (9) über eine Leitung (8) mit dem Karbonatfilter (7) verbunden ist und über eine Leitung (10) in den zu begasenden Raum (11) mündet.

12. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche 7—11, dadurch gekennzeichnet, daß eine Wärmequelle (12) in Strömungsrichtung vor dem Behälter (4) bzw. dem Träger (5) angeordnet ist.

13. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche 7—12, dadurch gekennzeichnet, daß eine oder mehrere der Leitungen (3, 6, 8, 10) und/oder die Aggregate (4, 7, 9) beheizt sind.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -



"Fig. 1"